

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74843 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/26, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
C08G 65/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04569 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 2000 (19.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 09/324,271 2. Juni 1999 (02.06.1999) US
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silberstrasse 4, D-01109 Dresden (DE). ERBES, Jörg [DE/DE]; Jollystrasse 33, D-76137 Karlsruhe (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, D-48366 Laer (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Ostercappeln (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburger Strasse 162, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Strasse 123, D-01987 Schwarzheide (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE). DEXHEIMER, Edward, Michael [US/US]; 26270 East River Road, Grosse Ile, MI 48138 (US).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUSPENSIONS OF PLATELIKE MULTIMETAL CYANIDE COMPOUNDS, THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONEN VON PLÄTTCHENFÖRMIGEN MULTIMETALLCYANIDVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst suspension for carrying out the ring-opening polymerization of alkylene oxides containing; a) at least one multimetal cyanide compound having a crystalline structure and a content of platelike particles of at least 30 wt. % with regard to the multimetal cyanide compound; b) at least one organic complexing agent and/or; c) water and/or; d) at least one polyether and/or; e) at least one surface-active substance with the provision that at least constituent a) and at least two constituents b) to e) must be present.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder c) Wasser und/oder d) mindestens einen Polyether und/oder e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.

WO 00/74843 A1

This Page Blank (uspto)

SUSPENSIONEN VON PLÄTTCHENFÖRMIGEN MULTIMETALLCYANIDVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung.

- 10 Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder
- 15 Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

- Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu
- 20 Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit
- 25 nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, als Katalysator Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der
- 30 Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

- Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung
- 35 von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendungen von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen als Katalysatoren beschrieben wird. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die
- 40 Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben.

- Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem
- 45 Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension

wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Diese Komponente wird auch als organischer Komplexbildner oder organischer Ligand bezeichnet. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexacyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff isoliert und in dieser Form eingesetzt.

In EP 862,947 wird die Herstellung von Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen unter Verwendung von Hexacyanometallsäuren, insbesondere Hexacyanocobaltsäure bzw. deren wäßrige Lösungen als Edukt beschrieben. Die gemäß EP 862,947 erzeugten Doppelmetallcyanide weisen eine hohe Reaktivität für die ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden auf.

Multimetallcyanidkatalysatoren weisen zwar hohe Polymerisationsraten auf, jedoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindungen weiter zu steigern. Ein Schwerpunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet konzentriert sich dabei auf Multimetallcyanidverbindungen, die amorph sind. Die Herstellung solcher Multimetallcyanidverbindungen ist unter anderem in EP 654,302 offenbart. Es konnte aber gezeigt werden, daß sich die Aktivität dieser Katalysatoren durch die Inkorporierung von Polymeren weiter steigern läßt. So beschreibt EP 700,949 Doppelmetallcyanidkomplexe mit gesteigerter Reaktivität, die zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf den Katalysator, an Polyethern mit einer Molmasse größer 500 Dalton enthalten. In WO 97/40,086 werden Doppelmetallcyanid-Katalysatoren mit gesteigerter Reaktivität beschrieben, die zwischen 5 und 80 Gew.-% an Polyethern mit Molmassen kleiner 500 Dalton enthalten. WO 98/16310 offenbart Doppelmetallcyanide, die zwischen 2 und 80 Gew.-% an funktionalisierten Polymeren, jedoch keine Polyether, enthalten. Die in EP-A-700,949, WO-A-97/40,086 und

WO-A-98/16,310 offenbarten Doppelmetallcyanidkatalysatoren sind in der Regel amorph. Gemäß der Lehre von WO 98/16,310 (Seite 2, Zeilen 16-22) besitzen die besten, zur Zeit bekannten Doppelmetallcyanidkatalysatoren einen geringen Grad an Kristallinität.

5 Die bevorzugten Katalysatoren sind im wesentlichen nicht-kristallin (Seite 3, Zeile 10-11).

Multimetallcyanidkatalysatoren werden zur Herstellung von Polyetheralkoholen zumeist in Form von Pulver eingesetzt. In

10 US 4,477,589 und US 4,472,560 werden Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen in propoxyliertem Glycerin mit Gehalten von unter 5 Gew.-% an Multimetallcyanidverbindung beschrieben. US 5,639,705 und US 5,714,639 beschreiben pastenförmige Katalysatoren, die aus 10 bis 60 Gew.-% an Multimetallcyanidver-

15 bindung, 40 bis 90 Gew.-% an organischem Komplexbildner und 1 bis 20 Gew.-% an Wasser bestehen.

Wünschenswert wäre es auch kristalline Multimetallcyanidverbindungen in einer Form einzusetzen, so daß sie eine möglichst

20 hohe katalytische Aktivität aufweisen.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß man kristalline Multimetallcyanidverbindungen in organischen oder anorganischen Flüssigkeiten suspendiert und in dieser Form als

25 Katalysatoren benutzt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die suspendierte Multimetallcyanidverbindung eine plättchenförmige Morphologie aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind daher Katalysatorsuspension zur

30 ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend

- a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanid-
- 35 verbindung, sowie
- b) mindestens einen organischen Komplexbildner
- c) Wasser und/oder
- d) mindestens einen Polyether und/oder
- e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe,
- 40 daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.

Der organische Komplexbildner b) ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde,

45 Carbonsäuren, Amide, Nitrile, Sulfide und Mischungen daraus.

Als Polyether d) werden insbesondere Polyetheralkohole, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Tetrahydrofuran, 1,1,2-Trimethylethylenoxid, 1,1,2,2-Tetramethylethylenoxid, 5 2,2-Dimethyloxetan, Diisobutylenoxid, α -Methylstyroloxid und Mischungen daraus verwendet.

Als oberflächenaktive Substanzen e) werden insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend C₄- bis 10 C₆₀-Alkoholalkoxylate, Block-Copolymere von Alkylenoxiden unterschiedlicher Hydrophilie, Alkoxylate von Fettsäuren und Fettsäureglyceriden, Blockcopolymere von Alkylenoxiden und polymerisationsfähigen Säuren und Estern, eingesetzt.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise nach folgendem Verfahren hergestellt:

a) 20 Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ und Mischungen daraus,

25 X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen 30 sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, 35 Co³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Co²⁺, Ir³⁺ und Cr²⁺ bedeutet und M^2 gleich oder verschieden M^1 sein kann,

H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

40 A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und b 45 eine ganze Zahl größer null und a und c ganze Zahlen größer

oder gleich null sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

5 wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde Carbon-säuren, Amide, Sulfide oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen,

10 und mindestens eine der beiden Lösungen einen oberflächenaktiven Stoff enthält,

b) gegebenenfalls Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),

20 c) gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Die erfindungsgemäß verwendeten plättchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen sind kristallin und können ein kubisches, 25 tetragonales, trigonales, orthorhombisches, hexagonales, monoklines oder triklinen Kristallsystem aufweisen. Die Definition von Kristallsystemen und die zu den vorgenannten Kristallsystemen gehörigen Raumgruppen können in "International tables for crystallography", Volume A, Hrsg.: Theo Hahn, (1995) nach- 30 gesehen werden.

Für die Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen, die für die erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, jedoch nicht notwendig, als Cyanometallat-Verbindung 35 die Cyanometallatsäure zu verwenden, da es hierbei nicht zu einem Zwangsanfall eines Salzes als Nebenprodukt kommt.

Diese vorzugsweise einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, 40 R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat 45 mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi,

H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiter-
10 verarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure auszuschließen.

- 15 Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

Als Heteroatome enthaltende Liganden werden die oben beschriebenen organischen Substanzen verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellverfahrens wird den Lösungen in Schritt
20 a) kein Heteroatome enthaltender Ligand zugesetzt, und auch Schritt b), das Hinzufügen von Heteroatome enthaltendem Ligand zur Fälluspension, unterbleibt. Es wird lediglich, wie oben
25 erwähnt, mindestens eine oberflächenaktive Verbindung einer oder den beiden Lösungen in Schritt a) zugesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können anionische, kationische, nichtionische und/oder polymere
30 Tenside sein.

Insbesondere werden nichtionische und/oder polymere Tenside verwendet. Aus dieser Gruppe ausgewählt sind insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Coblockpolymere verschiedener Epoxide mit
35 unterschiedlicher Hydrophilie, Rizinusölalkoxylate oder Coblockpolymere aus Epoxiden und anderen Monomeren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Erfindungsgemäße Fettalkoholalkoxylate besitzen einen Fettalkohol, bestehend aus 8-36 Kohlenstoffen, insbesondere aus
40 10-18 Kohlenstoffen. Dieser ist mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert. Der Polyetherteil des erfindungsgemäßen Fettalkoholalkoxylats kann dabei aus reinen Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Polyethern bestehen.
45 Ferner sind auch Copolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden möglich oder auch Coblockpolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden. Fettalkoholalkoxylate, die

reine Polyetherketten besitzen sind z.B. Lutensol AO-Marken der BASF-AG. Fettalkoholalkoxylate mit Coblockpolymeren als Polyetheranteil sind Plurafac LF-Marken der BASF Aktiengesellschaft. Besonders bevorzugt bestehen die Polyetherketten aus 2 bis 50, insbesondere aus 3 bis 15 Alkylenoxideinheiten.

- Coblockpolymere als Tenside enthalten zwei verschiedene Polyetherblöcke, die sich in ihrer Hydrophilie unterscheiden. Erfindungsgemäße Coblockpolymere können aus Ethylenoxid und
- 10 Propylenoxid bestehen (Pluronic-Marken, BASF Aktiengesellschaft). Die Wasserlöslichkeit wird dabei über die Längen der verschiedenen Blöcke gesteuert. Die Molmassen bewegen sich im Bereich von 500 Da bis 20000 Da, bevorzugt von 1000 Da bis 6000 Da, und insbesondere 1500-4000 Da. Bei den Ethylen-/Propylen-
- 15 Copolymeren beträgt der Ethylenoxid-Anteil von 5 bis 50 Gew.-% und der Propylenoxid-Anteil von 50 bis 95 Gew.-%.

- Erfindungsgemäße Copolymere aus Alkylenoxid mit anderen Monomeren haben bevorzugt Ethylenoxidblöcke. Als anderes Monomeres kann
- 20 unter anderem Butylmethacrylat (PBMA/PEO BE1010 / BE1030, Fa. Th. Goldschmidt), Methylmethacrylat (PMMA/PEO ME1010 / ME1030, Fa. Th. Goldschmidt) oder Methacrylsäure sein (EA-3007, Fa. Th. Goldschmidt).

- 25 Die verwendeten oberflächen-aktiven Substanzen sollten eine mäßige bis gute Wasserlöslichkeit besitzen.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Multimetallcyanidverbindungen wird eine wäßrige Lösung einer
- 30 Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Ver-
- 35 hältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Metallsalzlösung vorzulegen und die Cyanometallat-Verbindung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung
- 40 der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

- Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Cyanometallat-Eduktlösung bezogen auf die Masse an Cyanometallat-Eduktlösung
- 45 beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Metallsalzlösung bezogen auf die Masse an Metallsalzlösung

beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%.

Die oberflächenaktiven Substanzen werden in der Regel bereits in
5 mindestens einer der beiden Lösungen vorgelegt. Bevorzugt werden die oberflächenaktiven Substanzen in die Lösung gegeben, die bei der Fällung vorgelegt wird. Der Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen in der Fälllösung bezogen auf die Gesamtmasse der Fällsuspension liegt zwischen 0,01 und 40 Gew.-%. Bevorzugt wird ein
10 Gehalt von 0,05 bis 30 Gew.-%.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die oberflächenaktiven Substanzen anteilig auf beide Eduktlösungen zu verteilen.

15 Die Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.

20 Es ist jedoch auch möglich, den Liganden ganz oder teilweise einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Lösung der Cyanometallat-Verbindung zusetzen.

25 Der Gehalt der Liganden in der nach der Fällung entstandenen Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Multimetallcyanidverbindungen
30 können vorzugsweise Röntgenbeugungsmuster, wie sie in DE 197 42 978 Fig. 3 und 4 dargestellt sind, aufweisen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzten Multimetallcyanidverbindungen besitzen bevorzugt Primär-
35 kristalle mit einem plättchenförmigen Habitus.

Unter plättchenförmigen Teilchen sollen Teilchen verstanden werden, deren Dicke dreimal, bevorzugt fünfmal, insbesondere bevorzugt zehnmal kleiner ist als deren Länge und Breite.

40 Der bevorzugte erfindungsgemäße Katalysator enthält mehr als 30 Gew.-% an solchen plättchenförmigen Kristallen, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 90 Gew.-%. Bei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sind die bevorzugten erfindungsgemäßen Multi-
45 metallcyanidverbindungen sichtbar.

Erfindungsgemäß weniger bevorzugte Multimetallcyanidverbindungen liegen oft entweder in Stäbchenform oder in Form kleiner würfelförmiger Kristalle vor.

- 5 Je nach Ausprägung des plättchenförmigen Charakters der Teilchen und ihrer Menge im Katalysator kann es vorkommen, daß im Röntgendiffraktogramm deutliche bis starke Intensitätsveränderungen der einzelnen Reflexe im Vergleich zu stäbchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen mit gleicher Struktur beobachtet werden.
- 10 Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren durch Fällung erzeugten Multimetallcyanidverbindungen können dann durch Filtration oder Zentrifugieren von der Fällsuspension abgetrennt werden. An die Abtrennung kann sich dann eine oder mehrere
- 15 Waschungen der Multimetallcyanidverbindungen anschließen. Die Waschungen können mit Wasser, den oben erwähnten Heteroatome enthaltenden Liganden oder Mischungen daraus, durchgeführt werden. Die Waschungen können auf der Abtrenneinrichtung (z.B. Filtereinrichtung) selbst geschehen oder in separaten Apparaturen durch
- 20 z.B. Resuspendieren der Multimetallcyanidverbindung in Waschflüssigkeit und erneutes Abtrennen von der Flüssigkeit. Dieses Waschen kann bei Temperaturen von 10°C bis 150°C, bevorzugt 15 bis 60°C durchgeführt werden.
- 25 Anschließend kann die Multimetallcyanidverbindung getrocknet werden bei Temperaturen von 30°C bis 180°C und Drücken von 0,001 bar bis 2 bar, bevorzugt 30°C bis 100°C und Drücken von 0,002 bar bis 1 bar.
- 30 Die Trocknung kann auch unterbleiben. Dann wird eine feuchter Feststoffkuchen erhalten.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des Herstellungsverfahrens der erfindungsgemäß eingesetzten Multimetallcyanidverbindung sieht
- 35 vor, außer der oberflächenaktiven Substanz keinen organischen, Heteroatome-enthaltenden Liganden, so wie er oben definiert wurde, vor, während oder nach der Fällung zuzusetzen. Bei dieser Ausführungsform des Herstellungsverfahrens, bei der außer der oberflächenaktiven Substanz auf weitere organische, Hetero-
- 40 atome-enthaltende Liganden verzichtet wird, wird die Multimetallcyanidverbindung nach dem Abtrennen aus der Fällsuspension mit Wasser gewaschen.

- Die wie oben beschrieben hergestellten Multimetallcyanid-
- 45 verbindungen werden zur Herstellung von Polyetheralkoholen in Form der erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen Suspensionen können sowohl die feuchten als auch die getrockneten Metallcyanidverbindungen eingesetzt werden.

- 5 Die pulverförmigen, getrockneten Multimetallcyanidverbindungen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen durch effizientes Dispergieren so fein wie möglich in der Suspensionsflüssigkeit verteilt, um eine möglichst hohe Aktivität des Multimetallcyanid-Katalysators zu erreichen.

10

Die Suspendierung erfolgt in geeigneten Apparaten unter Eintrag einer hohen Scherenergie. Apparate, die einen hohen Eintrag von Scherenergie erlauben, besitzen Schergefälle zwischen $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, bevorzugt $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, insbesondere

- 15 bevorzugt $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß aufgrund der großen Berührungsflächen bei plättchenförmigen Teilchen die Gefahr einer Agglomeration besonders groß ist.

- 20 Solche Methoden zur effizienten Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension sind unter anderem Rühren unter hohen Scherkräften, wie in Homogenisatoren oder Ultraturrax-Geräten, sowie die Verwendung von Dispergiermaschinen, insbesondere Topf- und Rührwerkskugelmühlen, wie Perlmühlen allgemein und solchen

- 25 mit kleinen Mahlperlen (mit z.B. 0,3 mm Durchmesser), wie die Doppelzylinderperlmühlen (DCP-Super Flow®) von den Draiswerken GmbH, Mannheim, oder die Zentrifugalwirbelbettmühlen (ZWM) von Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Gegebenenfalls können zur Vor-dispergierung Dissolver eingesetzt werden. Ferner können in
30 geringen Mengen dem Fachmann bekannte Dispergiermittel, wie z.B. Lecithin, Zn-Oleat, Zn-Stearat eingesetzt werden. Ferner sind alle Methoden geeignet, die es erlauben, Pulver möglichst fein in Flüssigkeiten zu Dispergieren.

- 35 Die Dispergierung kann bei Temperaturen von 10°C bis 150°C , bevorzugt 30°C bis 120°C , erfolgen.

Als Dispergierungsflüssigkeiten können Polyether, organische Flüssigkeiten oder Wasser, sowie Mischungen daraus verwendet

- 40 werden.

Als Polyether können Verbindungen mit Molmassen von 150 bis 6000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 8 verwendet werden. Bevorzugt werden Polyether mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton

- 45 und Funktionalitäten von 1 bis 3, insbesondere Molmassen von 150 bis 800 Dalton verwendet.

Suspendiert man die vorgetrocknete Multimetallcyanidverbindung in organischem Flüssigkeiten, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 10 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 5 Gew.-%. Als organische Flüssigkeiten können Heteroatome enthaltenden Verbindungen, sowie Kohlenwasserstoffe oder Mischungen daraus verwendet werden. Verbindungen die bei 100°C mindestens einen Dampfdruck größer 0,005 bar haben.

Suspendiert man die vorgetrocknete Multimetallcyanidverbindung in Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen soll dann über 20 Gew.-% liegen.

Vorzugsweise wird auf die Trocknung verzichtet. Man verwendet dann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen die feuchten Multimetallcyanidverbindungen.

Dazu wird aus der Multimetallcyanidverbindung nach der Fällung und der Abtrennung von der Fällsuspension, sowie nach dem Waschen der Multimetallcyanidverbindung, entweder auf der Filtriereinrichtung oder extern mit anschließend erneuter Filtration, ohne Trocknung aus der feuchten Multimetallcyanidverbindung eine Suspension hergestellt. Die Multimetallcyanidverbindung kann ebenso wie die getrockneten Multimetallcyanidverbindungen in den oben genannten Dispergiermedien suspendiert werden. Die Methoden, die zur Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension bei den getrockneten Multimetallcyanidverbindungen beschrieben wurden, können auch bei der Dispergierung der ungetrockneten Multimetallcyanidverbindungen verwendet werden.

Bei der Verwendung von feuchten Multimetallcyanidverbindungen zur Herstellung von Suspensionen mit mindestens einem Polyether oder einer ähnlich hochsiedenden Flüssigkeit kann in einer bevorzugten Ausführungsform während der Dispergierung zeitgleich Temperatur und Vakuum angelegt werden, um flüchtige Bestandteile, wie z.B. Wasser oder organische Liganden, zu entfernen. Unter Vakuum wird dabei sowohl das normale Vakuumstripping bis zu Drücken von 0,001 bar als auch die Kombination von Vakuumbehandlung und Strippen mit Inertgasen, wie Stickstoff, Argon, Helium etc., verstanden. Die Temperatur kann dabei zwischen 10°C und 150°C, bevorzugt 30°C und 120°C, liegen.

Bei Multimetallcyanidsuspensionen in Polyether sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 20 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt kleiner 5 Gew.-%. Suspendiert man die ungetrocknete

- Multimetallcyanidverbindung in organischen Flüssigkeiten, wie oben beschrieben, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 10 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 5 Gew.-%. Suspendiert man die ungetrocknete Metallcyanidverbindung in Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen soll dann über 20 Gew.-% liegen.
- 10 Verwendet man als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Multimetallcyanidverbindung Cyanometallatsäure und als Metallsalz ein Salz einer Säure, die bei 100°C mindestens einen Dampfdruck größer 0,005 bar hat, so kann man die erfindungsgemäßen Suspensionen nach der folgenden vorteilhaften Ausführungsform herstellen.
- 15 Dabei wird die Fällung in Gegenwart des oberflächenaktiven Agens und optional des organischen Liganden durchgeführt. Wird ein organischer Ligand verwendet, so sollte der organische Ligand ebenfalls einen Dampfdruck größer 0,005 bar bei 100°C aufweisen. Nach der Vereinigung der Eduktlösung gibt man Polyether zu der
- 20 Fällsuspension und destilliert gegebenenfalls unter Vakuum die bei der Fällung entstandene Säure, das Wasser und mindestens einen Teil der organischen Liganden ab. Die zurückbleibende Suspension hat erfindungsgemäß einen Feststoffanteil kleiner 20 Gew.-% und einen Polyetheranteil von größer 80 Gew.-%. Die
- 25 möglichen Polyether sind oben definiert. Bevorzugt werden Polyetheralkohole mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton, so daß die entstehende Suspension unmittelbar als Katalysator zur Herstellung von Polyetheralkoholen eingesetzt werden kann.
- 30 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Multimetallcyanid-Suspensionen eignen sich hervorragend als Katalysatoren zur Synthese von Polyetherolen mit Funktionalitäten von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und Molmassen von 500 bis 50000, bevorzugt 800 bis 15000 durch Anlagerung von Alkylenoxiden an
- 35 H-funktionelle Startsubstanzen. Die verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner 500 ppm, speziell bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetherols. Die Herstellung der
- 40 Polyetherole kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese erfolgt in Suspensionsfahrweise. Die verwendeten Temperaturen bei der Synthese liegen zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden.

Zur Herstellung der Polyetheralkoholen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Verbindungen mit mindestens einer Alyklenoxidgruppe, wie zum Beispiel Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Methyl-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 5 1,2-Methyl-3-methylbutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-methylpentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclopentan, 1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 10 2,3-Epoxymethylether, 2,3-Epoxyethylether, 2,3-Epoxyisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentylacetat, 2,3-Epoxypropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropanacrylat, Gylcidylbutyrat, Metylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-15 1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)-propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)-morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

20 Bevorzugt sind Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan, Styroloxid, Vinyloxiran und deren beliebige Mischungen untereinander, insbesondere Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, und Mischungen aus Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan.

25 Die Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Patentbeispiele

30

Herstellung der Hexacyanocobaltatsäure

7l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befand, (Amberlite® 252 Na, Fa. Rohm & Haas) wurden in eine 35 Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7l) gefüllt. Der Ionenaustauscher wurde anschließend die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wurde, bis der Natriumgehalt im Austrag kleiner 1 ppm betrug. Anschließend 40 wurde der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen. Der regenerierte Ionenaustauscher wurde nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltatsäure herzustellen. Dazu wurde eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde 45 über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wurde von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die

erhaltenen 2,5 Bettvolumen hatten im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.

Die für die weiteren Beispiele verwendeten Hexacyanocobaltat-
5 säure-Lösungen wurden entsprechend mit Wasser verdünnt.

Vergleichsbeispiel 1

- 200 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-%
10 $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer, $U=500\text{ min}^{-1}$) mit einer Lösung von 17,88 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt.
15 Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.
Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids ließ sich monoklin indizieren, die Aufnahmen am Rasterelektronen-
20 mikroskop zeigten stäbchenförmige Teilchen.

Vergleichsbeispiel 2

- 300 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-%
25 $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, $U=500\text{ min}^{-1}$) 15 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus PO und EO) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500\text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 13,38 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in
30 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
35 Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

40

Vergleichsbeispiel 3

- 300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-%
 $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
45 unter Rühren (Blattrührer, $U=500\text{ min}^{-1}$) 30 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus PO und EO) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer,

- U=500 min⁻¹) eine Lösung von 13,38 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf
- 5 dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronen-
- 10 mikroskop zeigten größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

Vergleichsbeispiel 4

- 15 200 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (3,7 Gew.-% H₃[Co(CN)₆], Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) 0,5 ml Plurafac LF 400 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) eine Lösung
- 20 von 14,9 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde
- 25 bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.
- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

30

Beispiel 1

- 300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% H₃[Co(CN)₆], Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
- 35 unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) 10 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) eine Lösung von 13,38 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 35 g Dipropylenglykol gegeben.
- 40 Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml Dipropylenglykol gewaschen. Der feuchte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum behandelt, anschließend feucht in Dipropylenglykol dispergiert, so daß eine 20 %ige Suspension erhalten wird.

45

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

5

Beispiel 2

- 479,3 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat und 2,2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft) gelöst in 150 g Wasser) wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rührenergieeintrag: 1W/l) wurde anschließend innerhalb von 20 min 558 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltatsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l, 1,5 Gew.-% Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft), bezogen auf die Hexacyanocobaltatsäure-Lösung) zu dosiert. Nach vollständiger Dosierung der Hexacyanocobaltatsäure wurde weitere 5min bei 50°C weitergerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt. Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.
- 20 Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanid-suspension entstand.

- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

25

Beispiel 3

- 30 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 150 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 80 ppm Multimetallcyanidkatalysator aus Beispiel 2 (Feststoffgehalt an Multimetallcyanid-Verbindung, bezogen auf die Masse an Endprodukt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1,25 h bei 127°C im Vakuum behandelt.
- Bei 130°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 620 g zudosiert.
- 40 Die Dosierzeit betrug 3 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 57 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 320 mPas;
- 45 Zn/Co-Gehalt: 4,1/<1 ppm.

Vergleichsbeispiel 5

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 108°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1,1 Stunden, das Druckmaximum lag bei 3,9 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 52 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 516 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 62/25 ppm.

Beispiel 4

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 100 ppm Katalysator aus Beispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt. Bei 110°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1,6 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,2 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 53 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 571 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 2,7/<2 ppm.

35 Vergleichsbeispiel 6

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 2 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 0,75 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,1 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.

Hydoxylzahl: 56 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 470 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 6,5/2,2 ppm.

5 Vergleichsbeispiel 7

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt.

Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1 Stunde, das Druckmaximum lag bei 4,6 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.

Hydoxylzahl: 53 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 337 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 14/5,2 ppm.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend
- a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie
- b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder
- c) Wasser und/oder
- d) mindestens einen Polyether und/oder
- e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.
2. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein kubisches Kristallsystem aufweist.
3. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein tetragonales Kristallsystem aufweist.
4. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein orthorhombisches Kristallsystem aufweist.
5. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein hexagonales Kristallsystem aufweist.
6. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein trigonales Kristallsystem aufweist.
7. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein monoklines Kristallsystem aufweist.
8. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein triklinales Kristallsystem aufweist.

9. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexbildner b) ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Amide, Nitrile, Sulfide und Mischungen daraus.
10. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyether d) ein Polyetheralkohol ist.
- 10 11. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyetheralkohole hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Tetrahydrofuran, 1,1,2-Trimethylethylenoxid, 1,1,2,2-Tetramethylethylenoxid, 2,2-Dimethyloxetan, Diisobutylenoxid, α -Methylstyroloxid und Mischungen daraus verwendet werden.
12. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktiven Substanzen e) ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend C4 bis C60-Alkoholalkoxylate, Block-Copolymere von Alkylenoxiden unterschiedlicher Hydrophilie, Alkoxylate von Fettsäuren und Fettsäureglyceriden, Blockcopolymere von Alkylenoxiden und polymerisationsfähigen Säuren und Estern.
13. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsuspensionen nach Anspruch 1 durch Vereinigung a) einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes mit b) einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mindestens eine der Lösungen a) und b) einen organischen Komplexbildner enthält und/oder die nach der Umsetzung entstehende Suspension mit einem organischen Komplexbildner behandelt wird und/oder die Umsetzung in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt wird, und die entstandene Suspension gegebenenfalls in einem Polyetheralkohol suspendiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsuspensionen nach Anspruch 1 durch Vereinigung von a) einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes mit b) einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mindestens eine der Lösungen a) und b) einen organischen Komplexbildner enthält und/oder die nach der Vereinigung entstehende Suspension mit einem organischen Komplexbildner behandelt wird und/oder die Vereinigung in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt wird, die nach der Vereinigung entstehende Multimetallcyanid-

verbindung abgetrennt, getrocknet und mit einem Schergefälle zwischen $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ in Wasser und/oder einem Polyether dispergiert wird.

- 5 15. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet daß als Polymerisationskatalysator eine Katalysatorsuspension nach Anspruch 1 eingesetzt wird.
- 10 16. Polyetheralkohole, herstellbar nach Anspruch 13.

15

20

25

30

35

40

45

Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend

- 10 a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie
- b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder
- 15 c) Wasser und/oder
- d) mindestens einen Polyether und/oder
- e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No
PCT/EP 00/04569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/26 C08G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ; SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22 April 1999 (1999-04-22) page 7, line 17 -page 7, line 26; examples 1-4 page 7, line 17 -page 7, line 26	1,9-11, 13-16
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application examples 1-4	13,14
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 6, line 2 -page 6, line 7; examples 1,2	1,9, 13-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2000

Date of mailing of the international search report

18/10/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/04569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application page 3, line 2 -page 3, line 5; claim 8; examples	1,9, 13-16
X	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12 March 1997 (1997-03-12) claims; examples	1,9-11, 13-16
P,X	WO 00 14045 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ;GROSCH GEORG HEINRICH (DE); GUENTHER WOLFGA) 16 March 2000 (2000-03-16) example 2	1,9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04569

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919063	A	22-04-1999	DE 19745120 A	15-04-1999
			DE 19757574 A	24-06-1999
			DE 19810269 A	11-05-2000
			DE 19834573 A	03-02-2000
			DE 19842382 A	23-03-2000
			AU 1148599 A	03-05-1999
			AU 9542598 A	03-05-1999
			WO 9919062 A	22-04-1999
			EP 1034035 A	13-09-2000
			EP 1034036 A	13-09-2000
			AU 2270599 A	19-07-1999
			WO 9933562 A	08-07-1999
			AU 2929199 A	27-09-1999
			WO 9946042 A	16-09-1999
			AU 5411899 A	28-02-2000
			WO 0007721 A	17-02-2000
			AU 5859299 A	03-04-2000
			WO 0015336 A	23-03-2000
WO 9740086	A	30-10-1997	US 5627120 A	06-05-1997
			AU 716394 B	24-02-2000
			AU 2384997 A	12-11-1997
			BR 9708637 A	13-04-1999
			CA 2252398 A	30-10-1997
			CN 1216557 A	12-05-1999
			CZ 9803350 A	14-07-1999
			EP 0894108 A	03-02-1999
			JP 2000508702 T	11-07-2000
			PL 329330 A	29-03-1999
			US 5789626 A	04-08-1998
EP 0862947	A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
			CA 2228651 A	06-09-1998
			JP 10277398 A	20-10-1998
EP 0755716	A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
			AU 702299 B	18-02-1999
			AU 6065296 A	30-01-1997
			BR 9603146 A	05-05-1998
			CA 2179946 A	25-01-1997
			CN 1147423 A	16-04-1997
			HU 9602014 A	30-06-1997
			JP 9031185 A	04-02-1997
			US 5780584 A	14-07-1998
EP 0761708	A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
			AU 698686 B	05-11-1998
			AU 6192096 A	27-02-1997
			BR 9603474 A	12-05-1998
			CA 2183695 A	23-02-1997
			CN 1145373 A	19-03-1997
			HU 9602308 A	28-05-1997
			JP 9059373 A	04-03-1997
			SG 54360 A	16-11-1998
			US 5637673 A	10-06-1997
WO 0014045	A	16-03-2000	DE 19840846 A	09-03-2000
			AU 5973499 A	27-03-2000

Internationales Abkürzungszeichen
PCT/EP 00/04569

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ; SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22. April 1999 (1999-04-22) Seite 7, Zeile 17 -Seite 7, Zeile 26; Beispiele 1-4 Seite 7, Zeile 17 -Seite 7, Zeile 26	1,9-11, 13-16
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-4	13,14
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 2 -Seite 6, Zeile 7; Beispiele 1,2	1,9, 13-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbenachrichtigten genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abgeschlossen am internationalen Recherchebericht

11. Oktober 2000

18/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Info. onales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04569

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 2 -Seite 3, Zeile 5; Anspruch 8; Beispiele	1,9, 13-16
X	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12. März 1997 (1997-03-12) Ansprüche; Beispiele	1,9-11, 13-16
P,X	WO 00 14045 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ;GROSCH GEORG HEINRICH (DE); GUENTHER WOLFGA) 16. März 2000 (2000-03-16) Beispiel 2	1,9-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9919063 A	22-04-1999	DE 19745120 A	15-04-1999
		DE 19757574 A	24-06-1999
		DE 19810269 A	11-05-2000
		DE 19834573 A	03-02-2000
		DE 19842382 A	23-03-2000
		AU 1148599 A	03-05-1999
		AU 9542598 A	03-05-1999
		WO 9919062 A	22-04-1999
		EP 1034035 A	13-09-2000
		EP 1034036 A	13-09-2000
		AU 2270599 A	19-07-1999
		WO 9933562 A	08-07-1999
		AU 2929199 A	27-09-1999
		WO 9946042 A	16-09-1999
		AU 5411899 A	28-02-2000
		WO 0007721 A	17-02-2000
WO 9740086 A	30-10-1997	AU 5859299 A	03-04-2000
		WO 0015336 A	23-03-2000
		US 5627120 A	06-05-1997
		AU 716394 B	24-02-2000
		AU 2384997 A	12-11-1997
		BR 9708637 A	13-04-1999
		CA 2252398 A	30-10-1997
		CN 1216557 A	12-05-1999
		CZ 9803350 A	14-07-1999
		EP 0894108 A	03-02-1999
		JP 2000508702 T	11-07-2000
		PL 329330 A	29-03-1999
EP 0862947 A	09-09-1998	US 5789626 A	04-08-1998
		DE 19709031 A	10-09-1998
		CA 2228651 A	06-09-1998
EP 0755716 A	29-01-1997	JP 10277398 A	20-10-1998
		US 5627122 A	06-05-1997
		AU 702299 B	18-02-1999
		AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998
EP 0761708 A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
		SG 54360 A	16-11-1998
		US 5637673 A	10-06-1997
WO 0014045 A	16-03-2000	DE 19840846 A	09-03-2000
		AU 5973499 A	27-03-2000